



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05200961 A**(43) Date of publication of application: **10.08.93**

(51) Int. Cl.

**B32B 31/12**  
**B29C 65/44**  
**B32B 15/08**  
**C08J 5/12**  
**// B29K 23:00**  
**B29L 9:00**  
**C08L 23:06**

(21) Application number: **04035746**(22) Date of filing: **28.01.92**(71) Applicant: **TOYO KOHAN CO LTD**

(72) Inventor: **OKAMURA TAKAAKI**  
**TANAKA ATSUO**  
**INUI TSUNEO**  
**MIYAJI AKIO**

**(54) PRODUCTION OF POLYETHYLENE RESIN  
 COATED METAL PLATE EXCELLENT IN HOT  
 WATER RESISTANCE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To continuously produce a thermoplastic resin coated metal plate for a can at a high speed by thermal welding by laminating a polyethylene resin film composed of an ethylene repeating specific unit of which the single surface or both surfaces is subjected to the irradiation with specific radiation to a metal plate having a specific hydrated chromium oxide film and heated to the m.p. of a laminated film by thermal welding to quench the same.

**CONSTITUTION:** In order to ensure the adhesion of a metal plate to be used to a laminated polyethylene resin

layer, the surface of the metal has a hydrated chromium oxide film of 5-25mg/m<sup>2</sup> based on chromium as the uppermost layer. Further, the temp. of the metal plate immediately before the lamination of a polyethylene resin film is controlled to the range of the m.p. (Tm1) of the resin film - Tm1+240°C when the laminated film is composed only of the resin film. Next, the quantity of the radiation applied to the polyethylene resin film before the lamination to the metal plate or the same resin layer after lamination is pref. set to the range of 1-25kc/kg. As the polyethylene resin containing 70-100mol% of an ethylene repeating unit, low density polyethylene, linear low density polyethylene or a mixture thereof is pref.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200961

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 31/12		7141-4F		
B 2 9 C 65/44		2126-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 3	7148-4F		
C 0 8 J 5/12	C E S	9267-4F		
// B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-35746

(22)出願日 平成4年(1992)1月28日

(71)出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関1丁目4番3号

(72)発明者 岡村 高明

山口県柳井市大字柳井4348番地

(72)発明者 田中 厚夫

山口県徳山市江の宮町5-2番地

(72)発明者 乾 恒夫

山口県徳山市西北山7417-6番地

(72)発明者 宮地 昭夫

山口県下松市幸町775-1番地

(74)代理人 弁理士 小林 正

(54)【発明の名称】 耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造

方法

## (57)【要約】

〔目的〕 金属板の片面あるいは両面をポリエチレン樹脂層で連続的に積層した後、特定量の放射線照射を施すか、あるいは特定量の放射線照射を施したポリエチレン樹脂フィルムを連続的に積層することによって、経済性、加工密着性、衝撃加工性、耐レトルト性(耐熱水性)に優れた缶用材料を提供する。

〔構成〕 一定量のクロム水和酸化物皮膜を有した金属板を適正温度に加熱し、その片面あるいは両面をポリエチレン樹脂フィルム、あるいは、適正温度で溶融しているポリエチレン樹脂を前記金属板の片面あるいは両面に積層後、放射線照射を施して被覆金属板とするか、あらかじめ放射線照射を施したポリエチレン樹脂フィルムを前記加熱した金属板に積層して被覆金属板とすることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロムとして、 $5 \sim 25 \text{ mg/m}^2$  のクロム水和酸化物皮膜を有した金属板を積層フィルムの融点 ( $T_{m1}$ )  $\sim T_{m1} + 240^\circ\text{C}$  に加熱し、その片面あるいは両面に  $1 \sim 25$  キロクーロン/キログラムの放射線照射を施したエチレン反復単位  $70 \sim 100$  モル%のポリエチレン樹脂フィルムを熱融着により積層し、急冷することを特徴とする耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法。

【請求項2】 クロムとして、 $5 \sim 25 \text{ mg/m}^2$  のクロム水和酸化物皮膜を有した金属板を、積層フィルムの融点 ( $T_{m1}$ )  $\sim T_{m1} + 240^\circ\text{C}$  に加熱し、その片面あるいは両面にエチレン反復単位  $70 \sim 100$  モル%のポリエチレン樹脂フィルムを積層し、急冷後、さらに  $1 \sim 25$  キロクーロン/キログラムの放射線照射を施すことを特徴とする耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法。

【請求項3】 クロムとして、 $5 \sim 25 \text{ mg/m}^2$  のクロム水和酸化物皮膜を有した金属板を、ポリエチレンの融点 ( $T_{m1}$ )  $50 \sim T_{m1} + 200^\circ\text{C}$  に加熱し、その片面あるいは両面に  $T_{m1} \sim T_{m1} + 150^\circ\text{C}$  の温度の溶融したエチレン反復単位  $70 \sim 100$  モル%のポリエチレン樹脂を押し出し積層し、急冷後、さらに  $1 \sim 25$  キロクーロン/キログラムの放射線照射を施すことを特徴とする耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法。

【請求項4】 エチレン反復単位  $70 \sim 100$  モル%のポリエチレン樹脂フィルムが濡れ指数  $3.8 \sim 5.4$  ダインの表面酸化処理が施されたことを特徴とする請求項1または2の耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法。

【請求項5】 金属板の片面は請求項1、2または3のポリエチレン樹脂層を積層し、他の片面はポリエステル樹脂フィルムを該ポリエステル樹脂の融点 ( $T_{m2}$ )  $\sim T_{m2} + 160^\circ\text{C}$  に加熱された金属板に積層することを特徴とする請求項1、2または3の耐熱水性に優れたポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱水性に優れた缶用ポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法に関する。より詳細には、特定の表面処理層を有した金属板の片面、あるいは両面に放射線照射を施したポリエチレン樹脂フィルムを積層、急冷するか、あるいはポリエチレン樹脂層を積層、急冷後、放射線照射を施す耐熱水性に優れた缶用ポリエチレン樹脂被覆金属板の製造方法に関し、缶工業分野で広く行われている高温での殺菌処理、例えばレトルト処理を必要とする用途に適した素材を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 食缶あるいは飲料缶に用いられる金属缶用素材であるティンフリースチール（以下、TFSと略す）およびアルミニウムなどの金属板には一回あるいは複数回の塗装が施されていた。この塗装を施すことは、塗料の焼き付け工程が煩雑であるばかりでなく、多大な焼き付け時間を必要とし、さらに多量の溶剤を排出するため、公害面からも排出溶剤を特別の焼却炉に導き焼却しなければならないと言う問題を有していた。これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層する方法が数多く提案されている。例えば、ポリエチレン樹脂フィルムを上層がクロム水和酸化物、下層が金属クロムの二層皮膜を有した銅板、いわゆるTFSに熱融着させる方法（特開昭46-6142号）、ポリエステル樹脂フィルムを接着剤を用いることなく金属板に積層する方法（特公昭60-47103号、特願平2-6342号）、ポリエステル樹脂フィルムを特定の接着剤を用いて金属板に積層する方法（特公昭63-13829号）、二層ポリエステル樹脂フィルムと接着剤成分を含有するポリオレフィンフィルムを金属板のそれぞれの面に同時に積層する方法（特表平2-501644号）などが開示されている。

【0003】 特開昭46-6142号に開示されている方法で得られたポリエチレン樹脂フィルム積層TFSは耐熱水性に劣り、缶体に成形後、食品内容物を充填し  $120 \sim 130^\circ\text{C}$  の温度の加圧水蒸気で殺菌処理（以下、レトルト処理と略す）を施すと、缶外面の積層されたポリエチレン樹脂フィルムが溶融した状態で加圧水蒸気及び熱水と接触するため、表面凹凸を有した不均一な表面外観を呈し、商品価値を著しく損ねるので、レトルト処理を施す缶用材料に適用することはできない。

【0004】 特公昭60-47103号に開示されている方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板は熱融着により積層体を得る方法の一つであるが、缶体に成形後、上記同様にレトルト処理を施すと、缶外面のポリエステル樹脂層が斑点状に乳白色に変色し、著しく商品価値を低下させるので、レトルト処理を施す缶用材料に用いることはできない。特に、レトルト処理時に水蒸気が均一に積層したポリエステル樹脂層にあたらないと、顕著に斑点状に乳白化し、より好ましくない。この原因は該ポリエステル樹脂フィルムの融点以上の温度で二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを金属板に積層するとき、生成する無定形ポリエステル樹脂層の再結晶化によると考えられている。特願平2-6342号に開示された方法は特公昭60-47103号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板の欠点であるレトルト処理時の積層されたポリエステル樹脂層の乳白化を防止するため、特定の共重合ポリエステル樹脂フィルムを該樹脂の融点以下の温度で金属板に積層し、積層時に生成する無定形ポリエステル樹脂層の量をできるだけ少なくし、無定形ポリエステル樹脂の再結晶による乳白化を防止すること

を特徴としている。しかし、この特願平2-6342号で用いられる特定の物性をもつ共重合ポリエステル樹脂フィルムは本発明で用いられるポリエチレン樹脂フィルムに比較し、高価であり、缶コストの低減の観点より好ましくない。

【0005】特公昭63-13829号に開示された方法で得られたポリエステル樹脂被覆TFSは予め接着剤を塗布された二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを該フィルムの融点以下の温度で積層されたものであり、上記特公昭60-47103号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板のような無定形ポリエステル樹脂層はほとんど形成されないの、レトルト処理を施しても、表面が乳白化することはないが、該ポリエステル樹脂フィルムに接着剤を均一に薄く塗布、乾燥することが不可欠であり、そのため塗装装置、溶剤、乾燥用オーブン、排出溶剤焼却装置などを必要とし、経済的な方法とはいえず、缶用材料として好ましくない。

【0006】特表平2-501644号に開示された方法で得られた二層ポリエステル樹脂フィルム及び接着剤成分を含むオレフィン樹脂フィルムで金属板のそれぞれの面を被覆した金属板は、二層ポリエステル樹脂フィルムを積層した金属面を缶外面として、上記同様にレトルト処理を施すと、特公昭60-47103号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆金属板と同様に、下層の無定形ポリエステル樹脂層が再結晶化し、表面が斑点状に乳白色に変色する。また、接着剤成分を含むオレフィン樹脂フィルムを積層した金属面を缶外面として用いた場合、例えば、ポリエチレンを主体としたオレフィン樹脂フィルムの場合、レトルト処理時に該フィルムが部分的に熔融し、特開昭46-6142号の方法で得られたポリエチレン樹脂被覆TFSの場合と同様に表面凹凸のある不均一な表面外観を呈し、商品価値を損ねるので、レトルト処理を施す缶用材料に適していない。さらに、接着剤成分をオレフィン樹脂フィルムに塗布する場合、前記特公昭63-13829号の方法で得られたポリエステル樹脂被覆TFSの場合と同様な欠点を有し、経済性の優れた缶用材料でない。また、特表平2-501644号に開示された方法は、特定温度に加熱された金属板に前記二種類の樹脂フィルムを積層後、230~270℃の温度で再加熱することを特徴としているが、高い温度で再加熱されるため、積層された二層ポリエステル樹脂フィルム及び接着剤成分を含むオレフィン樹脂層が再熔融する危険性があり、表面外観の優れた樹脂フィルム被覆金属板が得られない可能性もある。また、積層ロールの温度を考慮すればわざわざ経済性の劣る二層ポリエステル樹脂フィルムを使用する必要もなく単層のポリエステルフィルムで金属板に良好に積層可能であり、経済性に劣ることは言うまでもない。このように特表平2-501644号に開示された方法は、製造工程、フィルムの準備工程も煩雑であり、経済的な缶用材料の製造

方法とは言いがたい。

【0007】一方、電子線照射による樹脂特性の改良の試みが数多くされている。例えば、ポリオレフィンフィルムを、アクリル酸またはこれと放射線硬化性モノマーの混合物を介して金属板表面に積層後、放射線を照射することにより、優れた接着強度で両者を接合する方法（特開昭63-150330号）、金属板表面にポリオレフィンフィルムを特定の高分子接着剤によって接着後、表面に電子線またはγ線を照射することにより、防錆鋼板の表面硬度と耐熱性を向上させる方法（特開昭62-156944号）、導体の外周に電子線照射で分解する糸をらせん状に巻き、その外周に電子線照射架橋型絶縁体を被覆して電子線を照射することにより、絶縁電線のカッティングを容易にする方法（特開昭55-12648号）、などが開示されている。

【0008】特開昭63-150330号及び特開昭62-156944号に開示されている方法で得られた被覆金属板はフィルムを金属板に積層するために接着剤を介することが必須であり、経済性に劣り好ましくない。また、本発明とは用途も目的も異なるものである。一方、特開昭55-12648号に開示されている方法は、電子線照射技術が広く応用されている電線製造分野での一技術となり得ると考えられるが、本発明とは形態及び用途も異なることは当然であるばかりでなく、金属とフィルム間の良好な密着力は確保し得ない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記のように塗装に代わる方法として開示された方法で得られた熱可塑性樹脂被覆金属板には、レトルト処理時の表面の斑点状乳白化だけでなく、経済性にも問題がある。また、電線分野に広く応用されている電子線照射技術のみでは、金属板と樹脂層との密着性が確保できない。本発明が解決しようとしている課題は上記の問題を解決するとともに、缶用材料として要求される耐食性、積層された樹脂フィルムの加工密着性、特にレトルト処理時における積層された熱可塑性樹脂フィルムの密着性も兼ね備えた缶用の熱可塑性樹脂被覆金属板を熱融着により高速かつ連続的に製造する方法を開発することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題点を解決するため、種々検討した結果、少なくともクロム水和酸化皮膜を有した金属板を熱可塑性樹脂フィルムの中で安価なポリエチレン樹脂フィルムで積層する前、あるいは、積層した後、放射線照射によりポリエチレン樹脂の架橋反応を起こさせることによって、本発明の主目的である缶体を成形し、内容物充填後のレトルト処理で缶外面が斑点状に乳白化せず、かつレトルト処理時に剥離しない優れた密着性を有す缶用ポリエチレン樹脂被覆金属板が得られることを見いだしたものである。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。ま

ず、本発明で用いられるエチレン反復単位70～100モル%のポリエチレン樹脂（以下、ポリエチレン樹脂と略す）には、一般的に包装材料として広く使用されている低密度ポリエチレン、リニア低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンあるいはこれらの混合物が適している。さらに、ナトリウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の金属イオンを含むメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸などの $\alpha$ ・ $\beta$ 不飽和カルボン酸のイオン性塩であるアイオノマー等をブレンドしたり、マレイン酸、アクリル酸などで変性したり、ポリプロピレンなどと共重合化したポリエチレンも本発明で用いられるポリエチレン樹脂として適用可能である。しかし、エチレン反復単位が70モル%未満、すなわち上記のようなエチレン以外の成分が70モル%を越えると、放射線照射によるポリエチレンの架橋反応が進まず、放射線照射の効果が得られなくなる可能性が高いばかりでなく、経済性の点からも好ましくない。これらの成分が適量であればポリエチレン樹脂層の金属板との密着性が改良されるが、ポリエチレン樹脂単独より経済性が低下するので、これらの成分の量は経済性及びその効果を勘案し決定することが必要で、その効果が充分得られれば、より少ない方が好ましい。該樹脂の特性としては、ASTM D638による試験法で測定した破断伸びが80%以上であることが加工性の点から好ましい。

【0012】本発明において、ポリエチレン樹脂で金属板を被覆するには、ポリエチレン樹脂フィルムを加熱した金属板に連続的に積層する方法、公知の押し出し機より押し出された溶融ポリエチレン樹脂を直接加熱した金属板表面に連続的に積層する方法のいずれでも良い。金属板に積層する前にポリエチレン樹脂に放射線を照射する方法においては、ポリエチレン樹脂フィルムを用いることが本発明のポリエチレン樹脂被覆金属板を高速かつ連続的に生産する上で好ましく、金属板にポリエチレン樹脂を積層後に放射線照射する方法においては、上記のいずれの方法でも良い。金属板に積層するポリエチレン樹脂層の厚さは経済性、耐食性、加工密着性など缶用材料に要求される特性を考慮すると、7～250 $\mu$ mが好ましい。厚さが7 $\mu$ m未満であると、耐食性の点から好ましくない。また、金属板にフィルムの状態で積層する場合、作業性を著しく低下させる危険性がある。また、厚さが250 $\mu$ mを越えると、経済性を低下させるだけでなく、加工密着性も低下し、缶用材料として好ましくない。

【0013】次に、本発明において重要な条件である金属板に積層する前のポリエチレン樹脂フィルムあるいは積層後のポリエチレン樹脂層に照射される放射線の量は放射線の照射線量の国際単位のキロクーロン/キログラム（以下、Kc/Kgと略す）で表すと、1～25Kc/Kgの範囲が好ましく、より好ましい範囲が2～20Kc/Kgで

ある。放射線照射量が1Kc/Kg未満であると、ポリエチレン樹脂の架橋反応があまり進行していないので、レトルト処理時の耐熱水性は改良されず、レトルト処理によってポリエチレン樹脂被覆金属板の外観は一部該樹脂層が溶融され、表面凹凸の多い状態となり好ましくない。また、放射線照射量が25Kc/Kgを越えると、放射線照射による効果の向上がほとんど認められず経済性が劣るばかりでなく、フィルム形状に悪影響を及ぼすので好ましくない。このポリエチレン樹脂への放射線照射量は金属板へ積層する前のポリエチレン樹脂フィルムの場合と金属板に積層後のポリエチレン樹脂層の場合と比較すると、両者の差は顕著でないが、ポリエチレン樹脂フィルムを加熱された金属板に積層するときに放射線照射の効果が多少減少する。したがって、金属板に積層する前のポリエチレン樹脂フィルムにはやや多い放射線照射を施すことが好ましい。この放射線には電子線、 $\gamma$ 線、X線が含まれるが、単位時間当たりの放射線強度は本発明のポリエチレン樹脂被覆金属板の生産速度、経済性を考慮して決定されるべきであり、特に限定するものでない。

【0014】また、本発明において用いられるポリエチレン樹脂フィルムの金属板面と接する面にはコロナ放電、プラズマ処理、火炎処理などの表面酸化処理を施し、濡れ指数で38～54ダインとすることが金属板との加工密着性の観点から好ましい。特に、金属板の加熱温度が装置上、皮膜構成上制限される場合やクロム水和酸化皮膜で被覆した鋁めつき鋼板、ニッケルめつき鋼板等の場合、上記の表面酸化処理を施したポリエチレン樹脂フィルムを用いることが好ましい。濡れ指数で38ダイン未満であると、表面酸化処理を施した効果は少なく、また、濡れ指数で54ダインを越えた表面酸化処理を施しても、その効果は向上せず、経済性ばかりでなく、着色の危険性もあり、好ましくない。なお、ここでいう濡れ指数はJIS K6768-1977に従い測定した値である。

【0015】両面に樹脂フィルムを積層する場合は、片面ずつ積層しても良いし、また両面同時に積層しても良い。さらに、本発明において重要なポリエチレン樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度は、積層フィルムがポリエチレン樹脂フィルムだけの場合、ポリエチレン樹脂の融点（ $T_{m1}$ ）～ $T_{m1}+240^{\circ}\text{C}$ の範囲にコントロールすることが必要である。また、片面にポリエチレン樹脂フィルム、他の面にポリエステル樹脂フィルムを積層する場合、ポリエチレン樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度は、ポリエチレン樹脂の融点（ $T_{m1}$ ）～ $T_{m1}+240^{\circ}\text{C}$ の範囲、ポリエステル樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度は、ポリエステルの融点（ $T_{m2}$ ）～ $T_{m2}+160^{\circ}\text{C}$ の範囲で、かつ、 $T_{m1}+240^{\circ}\text{C}$ 以下にコントロールすることが必要である。金属板の温度が $T_{m1}$ 未満であると、積層されるポリ

エチレン樹脂フィルムの金属板と接する面が熔融せず、十分な密着性は得られない。さらに、ポリエステル樹脂フィルムの積層時、ポリエステル樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度が $T_{m2}$ 未満であると、積層されるポリエステル樹脂フィルムの金属板と接する面が熔融せず、十分な密着性は得られない。また、ポリエチレン樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度が $T_{m1} + 240^{\circ}\text{C}$ を越えると、たとえ、一對の積層ロールを充分冷却していても積層されるポリエチレン樹脂フィルム中の熱伝達が速く、最表層が著しく熔融され表面外観を損なうだけでなく、積層ロールに付着するようになり、生産性を阻害するので好ましくない。また、積層ロールの温度は、フィルムのロールへの付着、被覆金属板の表面外観等を考慮すると、積層フィルムの融点以下にすることが好ましい。さらに、ポリエステル樹脂の積層時、ポリエステル樹脂フィルムが積層される直前の金属板の温度が $T_{m2} + 160^{\circ}\text{C}$ を越えると、たとえ、一對の積層ロールを充分冷却していても積層されるポリエステル樹脂フィルム中の熱伝達が速く、最表層が著しく熔融され表面外観を損なうだけでなく、積層ロールに付着するようになり、生産性を阻害すること及び熱履歴が樹脂に悪影響を与え、十分な耐食性が得られなくなるので好ましくない。さらに、腐食性の強い内容物を充填し、レトルト処理を施す缶用に用いられるポリエチレン樹脂被覆金属板の製造においては、缶内面となる金属板の面はポリエチレン樹脂より内容物に対するバリアー性が優れる二軸配向ポリエステル樹脂フィルムで積層し、缶外面となる金属板の面は積層前あるいは積層後に放射線照射を施したポリエチレン樹脂層で積層することが好ましく、この異種の樹脂フィルムを同時に金属板に積層する場合には、金属板をポリエチレン樹脂フィルムが熔融し、かつポリエステル樹脂フィルムの融点近傍の温度に加熱し、さらに、一對の積層ロールの内、ポリエチレン樹脂フィルムと接する積層ロールの温度はポリエチレン樹脂フィルムの融点以下に、ポリエステル樹脂フィルムと接する積層ロールの温度は該ポリエステル樹脂フィルムの融点以下で、かつ無定形ポリエステル樹脂層の生成量を考慮して決定することが本発明のポリエチレン樹脂被覆金属板の連続生産において重要である。また、押し出し機から押し出される熔融したポリエチレン樹脂を直接金属板に連続的に積層する場合には、金属板の温度はポリエチレン樹脂の融点( $T_{m1}$ ) -  $50 \sim T_{m1} + 200^{\circ}\text{C}$ の範囲にコントロールすることが必要である。金属板の温度が $T_{m1} - 50^{\circ}\text{C}$ 未満であると、被膜表面形状が悪くなる。また、金属板の温度が $T_{m1} + 200^{\circ}\text{C}$ を越えても密着性の向上は認められず経済性に劣り好ましくない。一方、ポリエチレン樹脂の熔融温度は、 $T_{m1} + 20 \sim T_{m1} + 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。 $T_{m1} + 20^{\circ}\text{C}$ 未満ではフィルムの均一な成膜が困難で、 $T_{m1} + 150^{\circ}\text{C}$ を越えると経済性が劣るばかりでなく、ポリエチレン

の分解が進む恐れがあるので好ましくない。なお、ここで言う融点とは、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ の加熱速度の示差走査熱量計(DSC)の吸熱ピークから求めたものであり、吸熱ピークの最大深さを示す温度を言う。樹脂が二種以上の場合には、主体となる樹脂のピークより求める。

【0016】金属板表面にポリエチレン樹脂層、あるいはポリエステル樹脂層を形成後の冷却は重要な条件であり、フィルムが積層される直前の金属板の適正な温度範囲以上の温度で加熱されてはならないことはもちろんのこと、積層後6秒以内にフィルムの融点 $-30^{\circ}\text{C}$ の温度に冷却されることが好ましい。あまりにもゆっくり冷却すると、積層された樹脂層内に球晶が形成され、樹脂層の加工性が低下するので好ましくなく急冷することが好ましい。

【0017】本発明において、腐食性の強い内容物を充填し、レトルト処理を施す缶体の内面となる金属板表面に積層されるポリエステル樹脂フィルムには二軸配向ポリエステル樹脂フィルムを用いることが好ましく、厳しい加工性が要求されない場合には、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムで充分であるが、より厳しい加工性が要求される場合、エチレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル樹脂フィルム、特にエチレンイソフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレンセバケートなどとの共重合ポリエステル樹脂フィルムを用いることが好ましい。構造的には金属板に積層する前は二軸配向構造を有し、積層後においても、できるだけ二軸配向構造が残存していることが耐内容物の観点から好ましいが、二軸配向ポリエステル層と金属板との強固な加工密着性を確保するため、その界面に無定形ポリエステル樹脂層を生成させることが不可欠である。

【0018】次に、本発明において用いられる金属板は積層されるポリエチレン樹脂層との優れた加工密着性を確保するため、金属板の表層は少なくともクロムとして $5 \sim 25 \text{ mg}/\text{m}^2$ のクロム水和酸化物皮膜を最上層に有することが不可欠である。クロム水和酸化物皮膜の量が該範囲外であると加工密着性が著しく低下するので好ましくない。缶用材料として広く使用されている軟鋼板、アルミニウム板、錫めっき鋼板、ニッケルめっき鋼板に電解クロム酸処理を施し、クロム水和酸化物あるいは下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物からなる二層皮膜、いわゆるTFS皮膜を生成させた表面処理鋼板等が本発明に適用可能であるが、耐食性など要求特性及び経済性を考慮して適用することが必要である。なお、ここで言うクロム換算による値とは、一般的に行われている方法によるもので、はじめに蛍光X線により試料のクロム・カウントを計り、次に試料を $100^{\circ}\text{C}$ の7.5NのNaOH溶液中に5分間浸漬して、クロム水和酸化物を除去して、ふたたびクロム・カウントを計り、両者の差から検量線によって求めたクロム量である。

【0019】また、本発明における金属板の加熱方法として、公知の熱風循環伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール方式などがあげられ、これらの方式を単独あるいは併用しても良い。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

#### 【0021】実施例1

両面にクロム酸処理皮膜（金属クロム量： $120\text{ mg/m}^2$ 、クロム水和酸化物量：クロムとして $20\text{ mg/m}^2$ ）を有す帯状のTFS（板厚 $0.17\text{ mm}$ 、板巾 $250\text{ mm}$ 、テンパー度DR-10）を誘導加熱ロールにより $290^\circ\text{C}$ に加熱し、その片面に低密度ポリエチレン樹脂フィルム（タマポリ（株）製、商品名：AJ-1、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）を表面温度 $80^\circ\text{C}$ の一對の積層ロールを用いて、ライン速度 $60\text{ m/分}$ で積層し、水中に急冷、乾燥後、 $1.2\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施し、被覆金属板を得た。

#### 【0022】実施例2

乾燥後、 $23\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施した他は、実施例1と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0023】実施例3

実施例1と同様な低密度ポリエチレン樹脂フィルムにコロナ放電による表面酸化処理を施し、濡れ指数が38ダインの表面酸化処理フィルムとした。このフィルムの表面酸化処理面を金属板積層面とし、これらのフィルムを板厚 $0.21\text{ mm}$ 、板巾 $250\text{ mm}$ 、テンパーDR-10の冷延鋼板に公知の方法で脱脂、酸洗を施した後、硫酸錫 $80\text{ g/l}$ 、フェノールスルホン酸（65%水溶液） $60\text{ g/l}$ 、エトキシ化 $\alpha$ -ナフトール $0.06\text{ g/l}$ の錫めっき浴を用い、浴温度 $45^\circ\text{C}$ 、陰極電流密度 $20\text{ A/dm}^2$ の条件で両面に $1.5\text{ g/m}^2$ の錫めっきを施し、水洗後、無水クロム酸 $50\text{ g/l}$ 、硫酸 $0.5\text{ g/l}$ のクロム酸溶液を用い、浴温度 $50^\circ\text{C}$ 、陰極電流密度 $40\text{ A/dm}^2$ の条件で両面にTFS皮膜（金属クロム量： $95\text{ mg/m}^2$ 、クロム水和酸化物量：クロムとして、 $13\text{ mg/m}^2$ ）を形成させ、湯洗、乾燥した錫めっき鋼板を $200^\circ\text{C}$ に加熱し、該フィルムを積層する他は、実施例1と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0024】実施例4

濡れ指数が54ダインの表面酸化処理フィルムとした他は、実施例3と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0025】実施例5

帯状のTFSのクロム水和酸化物量がクロムとして $25\text{ mg/m}^2$ である他は、実施例1と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0026】実施例6

帯状のTFSのクロム水和酸化物量がクロムとして $5\text{ mg/m}^2$ である他は、実施例1と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0027】実施例7

実施例1と同様な帯状のTFSの片面に、リニア低密度ポリエチレン樹脂フィルム（タマポリ（株）製、商品名：NB-1、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）を、他の片面に二軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（東レ（株）製、ルミラーS10、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）を、一對の表面温度の異なる積層ロール（ポリエチレン樹脂フィルムと接する積層ロールの表面温度： $80^\circ\text{C}$ 、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムと接する積層ロールの表面温度： $120^\circ\text{C}$ ）を用いて、ライン速度 $60\text{ m/分}$ で同時に積層、急冷、乾燥した。その後ポリエチレン樹脂フィルム被覆面に $10\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施し、被覆金属板を得た。

#### 【0028】実施例8

実施例1と同様な低密度ポリエチレン樹脂フィルムに $10\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を積層前に施したフィルムを実施例1と同様な金属板及び条件で積層、急冷、乾燥し、その後電子線照射を施すことなく、被覆金属板を得た。

#### 【0029】実施例9

実施例1と同様な帯状のTFSを高周波加熱により $100^\circ\text{C}$ に加熱し、その片面にライン速度 $60\text{ m/分}$ で実施例1のフィルムと同一組成の低密度ポリエチレン樹脂をTダイ押し出し機により熔融押し出し（熔融樹脂温度= $220^\circ\text{C}$ 、樹脂厚み= $10\text{ }\mu\text{m}$ ）し、水中に急冷、乾燥後、 $6\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施し、被覆金属板を得た。

#### 【0030】比較例1

実施例1と同様な帯状のTFSの片面に、実施例1と同様なポリエチレン樹脂フィルムを実施例1と同様な条件で積層、急冷、乾燥した後、電子線照射を施すことなく、被覆金属板を得た。

#### 【0031】比較例2

実施例1と同様なポリエチレン樹脂フィルムを実施例1と同様な条件で積層、急冷、乾燥した。その後、 $0.8\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施し、被覆金属板を得た。

#### 【0032】比較例3

$28\text{ Kc/Kg}$ の電子線照射を施した他は、比較例2と同様にして被覆金属板を得た。

#### 【0033】比較例4

実施例1と同様なポリエチレン樹脂フィルムにコロナ放電処理による表面酸化処理を施し、濡れ指数35ダインの表面酸化処理フィルムとした。このフィルムを実施例3と同様な金属板及び条件で積層、急冷、乾燥し、電子線照射を施すことなく、被覆金属板を得た。

#### 【0034】比較例5

クロム水和酸化物皮膜量がクロムとして $3\text{ mg/m}^2$ である帯状のTFSである他は実施例1と同様にして作成し、被覆金属板を得た。

#### 【0035】比較例6

クロム水和酸化物皮膜量がクロムとして $28\text{ mg/m}^2$ である帯状のTFSである他は実施例1と同様にして作成



し、被覆金属板を得た。

【0036】実施例1～9および比較例1～6にて作成した試料の特性を次ぎに示す方法で評価した。

(1) ポリエチレン樹脂層の加工密着性

試料を直径80mmの円板に打ち抜き、ポリエチレン樹脂被覆面を外面として、絞り比2.0で深絞り加工を施し、深絞りカップの側面のポリエチレン樹脂層の剥離程度を肉眼で評価し、剥離なしを5、ほぼ全面剥離を1とし、5段階で表示した。(4以上が特性良好)

(2) 耐レトルト性

(1)の方法で得られた円筒状の深絞りカップをレトルト釜に入れ、130℃の加圧水蒸気で30分処理し、該カップの側面のポリエチレン樹脂層の剥離程度を肉眼で評価し、(1)の場合と同様に5段階で表示するととも\*

ポリエチレン被覆金属板の特性(1)

	サンプル作成条件			特性評価結果			
	クロム 水和酸 化物量 mg/m <sup>2</sup>	酸 化 処 理	電子線 照射量 Kc/Kg	加 工 密着性	耐レトルト性		衝 撃 加工性
					密着性	表面外観	
実施例1	20	無	1.2	5	5	5	5
実施例2	20	無	23	5	5	5	5
実施例3	13	有	1.2	4	4	5	5
実施例4	13	有	1.2	5	5	5	5
実施例5	25	無	1.2	5	5	5	5
実施例6	5	無	1.2	4	4	5	5
実施例7	20	無	10	5	5	5	5
実施例8	20	無	10	5	5	5	5
実施例9	20	無	6	5	5	5	5

【0038】

【表2】

\*に、表面外観の変化を肉眼で観察し、変化なしを5、顕著な変化ありを1とし、5段階で表示した。(4以上が特性良好)

(3) 耐衝撃加工性

J I S K-6744(1977)の折り曲げ性試験法により、ポリエチレン樹脂被覆面が外面となるように、2mmの半径を有す軸で折り曲げた。この折り曲げた試料の内側に、板厚0.34mmの鋼板を挿入し、2kgの荷重を50cmの高さから落下させ、加工部のポリエチレン樹脂層のクラックの有無を顕微鏡で観察し、全くクラックがない状態を5、無数にクラックがある状態を1とし、5段階で表示した。(4以上が特性良好)

【0037】

【表1】



## ポリエチレン被覆金属板の特性(2)

	サンプル作成条件			特性評価結果			
	クロム 水和酸 化物量 mg/m <sup>2</sup>	酸化 処理	電子線 照射量 Kc/Kg	加工 密着性	耐レトルト性		衝撃 加工性
					密着性	表面外観	
比較例1	20	無	0	5	4	1	5
比較例2	20	無	0.8	5	4	2	5
比較例3	20	無	28	4	4	しわ発生	4
比較例4	13	有	0	3	2	1	5
比較例5	3	無	1.2	4	2	5	5
比較例6	28	無	1.2	4	3	5	5

## 【0039】

【発明の効果】以上、表1及び表2に示すように、本発明によれば、加工密着性、耐衝撃加工性、レトルト処理後のポリエチレン樹脂層の密着性に優れ、高温の加圧水蒸気によるレトルト処理を施しても表面外観が良好で、経済性にも優れた缶用材料が提供できる。特に、本発明品はポリエチレン樹脂被覆面を外面となるように缶体に成形後、内容物を充填し、レトルト処理が施される缶用

材料として適している。缶蓋、絞り缶、王冠、キャップ類など広く適用可能である。なお、缶体の内面となる金属板表面は充填する内容物に対する耐食性がポリエチレン樹脂層より優れた二軸配向ポリエステル樹脂フィルムで被覆することにより、本発明の方法によるポリエチレン樹脂被覆金属板の缶用材料としての用途をさらに拡大できる。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 2 9 L 9:00

C 0 8 L 23:06

識別記号

庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所